

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of	)	
	)	
Hae-kyoung KIM	)	Group Art Unit: Unassigned
	)	
Application No.: Unassigned	)	Examiner: Unassigned
	)	
Filed: July 11, 2003	)	Confirmation No.: Unassigned
	)	
For: NANOCOMPOSITE ELECTROLYTE	)	
MEMBRANE AND FUEL CELL	)	
EMPLOYING THE SAME	)	
	)	
	)	
	)	

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Korean Patent Application No. 2002-79187

Filed: December 12, 2002

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: July 11, 2003

By: 

Charles F. Wieland III  
Registration No. 33,096

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

**KOREAN INTELLECTUAL  
PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Industrial Property  
Office.

Application Number: Patent Application No. 2002-79187

Date of Application: 12 December 2002

Applicant(s): Samsung SDI Co., Ltd.

26 April 2003

**COMMISSIONER**

1020020079187

2003/4/28

[Document Name] Patent Application

[Application Type] Patent

[Receiver] Commissioner

[Reference No.] 0003

[Filing Date] 2002.12.12

[IPC] H01M

[Title] Nanocomposite electrolyte membrane and fuel cell employing the same

[[Applicant]

[Name] Samsung SDI Co., Ltd.

[Applicant code] 1-1998-001805-8

[Attorney]

[Name] Young-pil Lee

[Attorney's code] 9-1998-000334-6

[General Power of Attorney Registration No.] 1999-050326-4

[Attorney]

[Name] Hae-young Lee

[Attorney's code] 9-1999-000227-4

[General Power of Attorney Registration No.] 2000-004535-8

[Inventor]

[Name] KIM, Hae Kyoung

[I.D. No.] 690105-2675815

[Zip Code] 442-470

[Address] 148-701, Hwanggol Maeul Apt., Youngtong-dong  
Paldal-gu, Suwon-city, Kyungki-do

[Nationality] Republic of Korea

1020020079187

2003/4/28

[Request for Examination] Requested

[Application Order] We respectively submit an application according to Art. 42 of the Patent Law and request and examination according to Art. 60 of the Patent Law, as Above.

Attorney  
Attorney

Young-pil Lee  
Hae-young Lee

[Fee]

[Basic page]	20 Sheet(s)	29,000 won
[Additional page]	3 Sheet(s)	3,000 won
[Priority claiming fee]	0 Case(s)	0 won
[Examination fee]	13 Claim(s)	525,000 won
[Total]	557,000 Won	

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings)\_1 copy



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0079187  
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 12월 12일  
Date of Application DEC 12, 2002

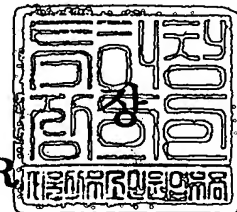
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 04 월 26 일

특 허 청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2002. 12. 12
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	나노복합전해질막 및 이를 채용한 연료전지
【발명의 영문명칭】	Nanocomposite electrolyte membrane and fuel cell employing the same
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김혜경
【성명의 영문표기】	KIM, Hae Kyoung
【주민등록번호】	690105-2675815
【우편번호】	442-470
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을아파트 148-701
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규 에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)

1020020079187

출력 일자: 2003/4/28

**【수수료】**

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 3 면 3,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 13 항 525,000 원

【합계】 557,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 극성 유기 연료의 크로스오버를 억제하는 나노복합전해질막 및 이를 채용한 연료전지를 제공한다. 본 발명의 연료전지용 나노복합전해질막은, 양이온교환기를 갖는 폴리머; 상기 폴리머 중에 분산되어 있는 실리케이트 (silicate) 나노입자를 포함하며, 상기 실리케이트 나노입자는 층상구조를 가지며, 상기 나노입자의 층 사이에 상기 폴리머가 삽입 (intercalation) 되어 있다. 본 발명의 나노복합전해질막은 메탄올과 같은 극성 유기 연료의 침투를 억제하는 매우 향상된 성능을 가지고 있을 뿐만아니라 연료전지에 적용가능한 이온전도도를 가지고 있다. 본 발명의 나노복합전해질막을 채용한 연료전지에 있어서, 메탄올수용액을 연료로 사용하는 경우에, 메탄올의 크로스오버가 더욱 억제되며, 그에 따라 상기 연료전지의 작동 효율 및 수명이 향상된다.

## 【대표도】

도 1

## 【색인어】

연료전지



**【명세서】****【발명의 명칭】**

나노복합전해질막 및 이를 채용한 연료전지 {Nanocomposite electrolyte membrane and fuel cell employing the same}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명의 일시예에 따른 연료전지와 일 비교예에 따른 연료전지의 성능을 비교한 그래프이다.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <2> 본 발명은 연료전지에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 연료직접공급형 연료전지에 관한 것이며, 더더욱 상세하게는 액체연료 직접공급형 연료전지에 관한 것이다.
- <3> 연료전지는 연료와 산소를 전기화학적으로 반응시켜 전기에너지를 생산하는 장치로서, 화력발전과는 달리 카르노 사이클을 거치지 아니하므로 그 이론적인 발전 효율이 매우 높다. 연료전지는 산업용, 가정용 및 차량구동용 전력의 공급뿐만아니라, 소형의 전기/전자 제품, 특히 휴대용 장치의 전력공급에도 적용될 수 있다.
- <4> 현재 알려져 있는 연료전지는, 사용되는 전해질의 종류에 따라 PEM (polymer electrolyte membrane, 고분자 전해질 막) 방식, 인산 (phosphoric acid) 방식, 용융탄산염 (molten carbonate) 방식, 고체산화물 (solid oxide) 방식 등으로 구분될 수 있으며, 사용되는 전해질에 따라 연료전지의 작동온도 및 구성 부품의 재질 등이 달라진다.

- <5>      연료전지의 애노드에 공급되는 연료로서는 일반적으로 천연가스, 메탄올 등이 사용되고 있으나, 다른 탄화수소질 연료 또는 그 유도체 등이 사용될 수도 있다.
- <6>      연료전지는 애노드에 대한 연료 공급방식에 따라, 연료개질기를 통하여 연료를 수소부화가스로 전환시킨 후 애노드에 공급하는 외부개질형과, 기체 또는 액체 상태의 연료를 직접 애노드에 공급하는 연료직접공급형 또는 내부개질형으로 구분될 수 있다.
- <7>      액체연료 직접공급형의 대표적인 예는 직접메탄올연료전지 (direct methanol fuel cell) 이다. 직접 메탄올 연료전지는 일반적으로 연료로서 메탄올 수용액을, 전해질로서 수소이온전도성 고분자전해질막을 사용한다. 직접 메탄올 연료전지는, 외부개질기를 필요로 하지 않으며, 연료의 취급이 용이하기 때문에, 연료전지의 다양한 종류 중에서 소형화 가능성이 가장 높은 종류인 것으로 알려져 있다.
- <8>      직접메탄올연료전지의 전기화학적 반응과정은, 연료가 산화되는 애노드 반응과, 수소이온과 산소의 환원에 의한 캐소드 반응으로 구성되며, 반응식은 다음과 같다.
- <9>      애노드 반응 :  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- + \text{CO}_2$
- <10>      캐소드 반응 :  $1.5 \text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$
- <11>      전체 반응 :  $\text{CH}_3\text{OH} + 1.5 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- <12>      상기 반응식에 나타난 바와 같이, 애노드에서는 메탄올과 물이 반응하여 이산화탄소, 6개의 수소이온 및 6개의 전자가 생성되며, 생성된 수소이온은 고분자전해질막을 매체로 하여 캐소드로 이동한다. 캐소드에서는 수소이온, 외부회로를 통해 전달된 전자 및 산소가 반응하여 물이 생성된다. 직접메탄올연료전지의 전체 반응은 메탄올과 산소가

반응하여 물과 이산화탄소를 생성하는 것이고, 이 과정에서 메탄올의 연소열에 해당하는 에너지의 상당량이 전기에너지로 전환된다.

<13>      상기 수소이온전도성 고분자전해질막은 애노드에서 산화반응에 의해 발생한 수소이온이 캐소드로 이동하기 위한 통로 역할을 할 뿐만아니라, 애노드와 캐소드를 분리시키는 격리막의 역할도 한다. 상기 고분자전해질막은, 수소이온을 신속하게 대량으로 이동시키기 위해 높은 이온전도도를 가져야 하며, 전기화학적 안전성, 격리막으로서의 기계적 강도, 작동온도에서의 열안정성, 이온전도저항을 줄이기 위한 박막화의 용이성, 및 액체함습에 대한 내팽윤성 등의 요건을 충족해야 한다.

<14>      고분자전해질막의 재료로서는, 일반적으로, 불소화 알킬렌으로 구성된 주쇄와 말단에 술폰산기를 갖는 불소화비닐 에테르로 구성된 측쇄를 갖는 술포네이트고불화폴리머 (예: Nafion : Dupont사의 상표) 가 사용되고 있다. 이러한 고분자전해질막은 친수성을 가지고 있으며, 적정량의 물을 함습함으로써 우수한 이온전도성을 발휘하게 된다.

<15>      이론적으로 애노드에서 메탄올은 물과 1:1로 반응하기 때문에, 메탄올 1몰과 물 1몰의 혼합액 (즉, 64 중량% 농도의 메탄올 수용액)을 사용하는 것이 이상적이다. 이러한 고농도의 메탄올 수용액 연료를 사용하면, 미반응된 메탄올이 친수성을 갖는 고분자전해질막으로 확산되고, 이는 메탄올 크로스오버 (cross-over)를 발생시키게 되며, 결과적으로 연료전지의 성능감소가 심각한 수준에 이르게 된다. 이러한 메탄올 크로스오버를 방지하기 위해서는 미반응 메탄올의 양을 줄여야 한다. 일반적으로 6 ~ 16 중량%의 저농도 메탄올 수용액을 사용함으로써 미반응 메탄올의 양을 줄인다. 그러나 저농도 메탄올 수용액 연료를 사용하면, 연료전지의 작동 효율이 저하된다는 것은 자명하다. 또한, 메탄

올이 고분자 전해질막을 투과하면 캐소드 측매의 피독현상이 발생하여 연료전지의 수명이 저하된다.

<16> 이러한 문제는 메탄올 뿐만아니라 다른 극성 유기 연료를 포함하는 액체 연료를 사용하는 연료전지의 공통적인 문제이다.

<17> 이러한 이유로, 메탄올, 에탄올 등과 같은 극성 유기 연료의 크로스오버를 방지하기 위한 노력이 활발하게 진행되고 있다.

<18> 미국특허 제5,409,785호, 제5,795,668호, 제6,054,230호, 제6,242,122호, 제5,981,097호, 제6,130,175호 등은 다층구조를 갖는 전해질막을 개시하였다.

<19> 미국특허 제5,795,496호, 제6,510,047호, 제6,194,474호 등은 내열성 폴리머로 구성된 전해질막을 개시하였다.

<20> 미국특허 제5,919,583호, 제5,849,428호 등은 수소이온전도성을 갖는 무기입자를 함유하는 전해질막을 개시하였다.

<21> 미국특허 제4,985,315호는 비정질 수소이온전도성 물질을 함유하는 전해질막을 개시하였다. 미국특허 제5,672,439호는 2중 측매층을 구비한 전극의 사용을 개시하였다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<22> 본 발명은 극성 유기 연료의 크로스오버를 억제하는 나노복합전해질막 및 이를 채용한 연료전지를 제공한다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

<23> 본 발명의 연료전지용 나노복합전해질막은, 양이온교환기를 갖는 폴리머; 상기 폴리머 중에 분산되어 있는 실리케이트 (silicate) 나노입자를 포함하며, 상기 실리케이트

나노입자는 층상구조를 가지며, 상기 나노입자의 층 사이에 상기 폴리머가 삽입 (intercalation) 되어 있거나 상기 나노입자의 층은 박리되어 있다.

<24> 규산염광물 (silicate minerals)은 이산화규소와 금속산화물의 염으로된 광물의 총칭이다. 규산염은  $\text{SiO}_4^{4-}$ 의 큰 음이온과 금속의 작은 양이온으로 되어 있다. 규소이온은 4배위로 그 둘레에 4개의 산소이온이 정사면체 모양으로 배치된다.  $\text{SiO}_4$  사면체가 결정 구조의 기초이며, 그 결합과 배열상태에 의해 규산염은, 네소규산염, 소로규산염, 시클로규산염, 이노규산염, 필로규산염, 텍토규산염 등으로 분류된다. 이 중에서 필로규산염이 대표적인 층상구조를 갖는 규산염이다. 필로규산염은  $\text{SiO}_4$  사면체가 3개의 산소원자와 공유하여 평탄한 층상구조를 만든다.

<25> 층상구조를 갖는 규산염광물은 층상구조를 갖는 점토광물(clay)을 포괄한다. 점토광물은 주로, 규소·알루미늄과 물이 결합하여 이루어진다. 점토광물은 운모와 같은 구조를 가졌는데, 2층구조 또는 3층구조를 갖는다. 전자는 카올린류, 후자는 몬모릴로나이트·일라이트 등이며, 층 사이에 물·칼륨·철·마그네슘 등이 들어가 여러가지 점토광물을 이룬다. 석영 이외의 조암광물은 모두 분해하여 점토광물이 된다.

<26> 상기 층상구조를 갖는 실리케이트는, 예를 들면, 스멕타이트 (smectite), 버미큘라이트 (vermiculite), 할로이사이트 (halloysite), 세리사이트 (sericite), 마이카 (mica), 또는 이들의 혼합물 등일 수 있다.

<27> 상기 스멕타이트의 구체적인 예로서는, 몬모릴로나이트 (montmorillonite), 사포나이트 (saponite), 베이델라이트 (beidellite), 논트로나이트 (nontronite), 헥토라이트 (hectorite), 스티븐사이트 (stevensite) 등이 있다.

- <28>        상기 실리케이트 나노입자라 함은, 일반적으로 약 1 내지 약 100nm 의 입자크기를 갖는 것을 말한다.
- <29>        상기 나노복합전해질막에 있어서, 이러한 층상구조를 갖는 실리케이트 나노입자는 양이온교환기를 갖는 폴리머 중에 고르게 분산되어 있을 뿐만아니라, 상기 층상구조를 갖는 실리케이트 나노입자의 층간에 상기 고분자가 삽입(intercalation)되어 있다. 어떤 경우에는, 상기 나노입자의 각 층 사이의 층간거리가 증가하여, 상기 각 층이 박리(exfoliation) 된 상태로 존재할 수도 있다.
- <30>        층상구조를 갖는 실리케이트 나노입자의 각 층이 양이온교환기를 갖는 폴리머에 의해 삽입된 상태로 상기 폴리머 중에 분산되어 있거나, 상기 각 층이 박리된 상태로 상기 폴리머 중에 분산되어 있는 본 발명의 나노복합전해질막은, 일단 물에 의해 함습된 후에는, 메탄올, 에탄올 등과 같은 극성 유기 연료가 그 안으로 침투하는 것을 억제한다. 따라서 본 발명의 나노복합전해질막은, 극성 유기 연료의 크로스오버를 억제할 수 있으므로, 극성 유기 연료를 직접 애노드에 공급하는 방식의 연료전지의 전해질막으로서 특히 유용하다.
- <31>        상기 나노복합전해질막 중의 상기 나노입자의 함량이 너무 작으면 극성 유기 연료의 침투를 억제하는 효과가 미미해질 수 있고, 상기 함량이 너무 크면 바인더의 역할을 겸하는 상기 폴리머의 함량이 상대적으로 작아지므로 전해질막의 인장강도가 과도하게 저하될 염려가 있다. 이러한 점을 고려하여, 상기 나노복합전해질막 중의 상기 나노입자의 함량은, 예를 들면, 약 1 내지 약 30 중량% 정도로 할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 약 3 내지 약 10 중량% 정도로 할 수 있다.

- <32> 본 발명에 사용되는 양이온교환기를 갖는 폴리머에 있어서, 상기 양이온교환기는, 예를 들면, 술폰산기, 카르복실기, 인산기, 이미드기, 술폰이미드기, 술폰아미드기 및 히드록시기 중에서 선택될 수 있다.
- <33> 양이온 교환기를 갖는 폴리머의 구체적인 예를 들면, 양이온교환기를 갖는 폴리머로서, 트리플루오로에틸렌 (trifluoroethylene), 테트라플루오로에틸렌 (tetrafluoroethylene), 스티렌-디비닐 벤젠 (styrene-divinyl benzene),  $\alpha, \beta, \beta$ -트리플루오로스티렌 ( $\alpha, \beta, \beta$ -trifluorostyrene), 스티렌 (styrene), 이미드 (imide), 술폰 (sulfone), 포스파젠 (phosphazene), 에테르에테르 케톤 (etherether ketone), 에틸렌 옥사이드 (ethylene oxide), 폴리페닐렌 설파이드 (polyphenylene sulfide) 또는 방향족기 (aromatic group) 의 호모폴리머 (homopolymer) 및 코폴리머 (copolymer) 및 이들의 유도체 등이 있으며, 이들 폴리머는 단독 또는 조합으로 사용될 수 있다.
- <34> 더욱 바람직하게는, 상기 양이온교환기를 갖는 폴리머는, 그 주쇄 및 측쇄의 탄소 원자에 결합되어 있는 불소원자의 갯수 및 수소원자의 갯수의 총합 중 에서 불소원자의 갯수가 90% 이상인, 고불화폴리머 (highly fluorinated polymer)를 포함할 수 있다.
- <35> 또한, 상기 양이온교환기를 갖는 폴리머는, 측쇄의 말단에 양이온교환기로서 술폰네이트 (sulfonate)를 가지며, 그 주쇄 및 측쇄의 탄소원자에 결합되어 있는 불소원자의 갯수 및 수소원자의 갯수의 총합 중 에서 불소원자의 갯수가 90% 이상인, 술폰네이트고불화폴리머 (highly fluorinated polymer with sulfonate groups)를 포함할 수 있다.
- <36> 양이온교환기를 갖는 폴리머로서는, 예를 들면, 미국특허 제3,282,875호, 제4,358,545호, 제4,940,525호, 제5,422,411호 등에 기재되어 있는 것들을 이용할 수 있다

<37> 예를 들어,  $\text{MSO}_2\text{CFR}_f\text{CF}_2\text{O}[\text{CFYCF}_2\text{O}]_n\text{CF}=\text{CF}_2$  단량체로부터 만들어지는 호모폴리머, 상  
기 단량체; 및 에틸렌, 할로겐화 에틸렌, 퍼플루오리네이티드  $\alpha$ -올레핀, 퍼플루오로 알  
킬 비닐 에테르 중에서 선택된 하나 이상의 단량체로부터 만들어지는 코폴리머가 이용될  
수 있다. 이때,  $R_f$ 는 불소, 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬기 중에서 선택되는 라  
디칼이며, Y는 불소, 트리플루오로메틸기 중에서 선택되는 라디칼이며, n은 1 내지 3의  
정수이며, M은 불소, 히드록실기, 아미노기, -OMe기 중에서 선택되는 라디칼이다. 이때  
Me는 알칼리금속, 4차 암모늄기 중에서 선택되는 라디칼이다.

<38> 또한, 불소로 실질적으로 치환된 카본 주쇄와

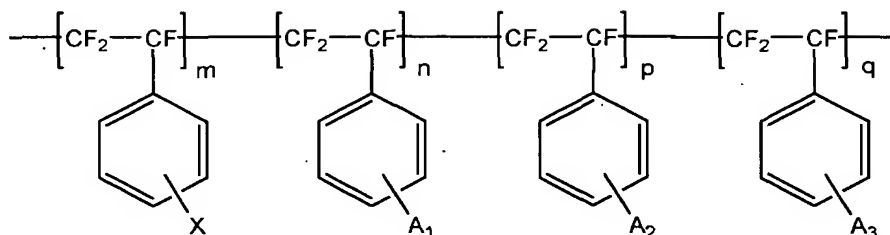
<39>  $-\text{O}-[\text{CFR}'_f]_b[\text{CFR}_f]_a\text{SO}_3\text{Y}$ 로 표시되는 펜던트기 (pendant groups)를 갖는 폴리머도  
양이온교환기를 갖는 폴리머로서 이용될 수 있다. 이때, a는 0 내지 3이며, b는 0 내지  
3이며, a+b는 적어도 1이며,  $R_f$  및  $R'_f$ 는 각각, 할로젠원자, 불소로 실질적으로 치환된  
알킬기 중에서 선택되며, Y는 수소 또는 알칼리금속이다.

<40> 또 다른 예로는, 불소치환된 주쇄와  $\text{ZSO}_2-[\text{CF}_2]_a-[\text{CFR}_f]_b-\text{O}-$ 로 표시되는 펜던트기  
(pendant groups)를 갖는 술포닉 플루오로폴리머가 있다. 이때, Z는 할로젠,  
알칼리금속, 수소, 또는 -OR기이며, 이때 R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 아릴기  
(aryl radical)이며; a는 0 내지 2이며; b는 0 내지 2이며; a+b는 0이 아니며;  $R_f$ 는 F,  
Cl, 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 플루오로 클로로알킬기  
중에서 선택된다.

<41> 그 밖의 예로는,



&lt;42&gt;



&lt;43&gt;

로 표시되는 폴리머가 이용될 수 있다. 이때,  $m$ 은 0보다 큰 정수이며,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  중의 적어도 하나는 0보다 큰 정수이며;  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ 는 알킬기, 할로젠원자,  $\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$  ( $y$ 는 0보다 큰 정수이다), OR기 ( $R$ 은 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 아릴기 중에서 선택된다),  $\text{CF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{OH}$  중에서 선택되며;  $X$ 는  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $\text{OPO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{OArSO}_3\text{H}$  ( $\text{Ar}$ 은 방향족이다),  $\text{NR}_3^+$  ( $R$ 은 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 아릴기 중에서 선택된다),  $\text{CH}_2\text{NR}_3^+$  ( $R$ 은 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 아릴기 중에서 선택된다) 중에서 선택된다.

&lt;44&gt;

본 발명의 나노복합전해질막에 있어서, 이러한 양이온교환기를 갖는 폴리머는 수소이온전도성과 같은 양이온전도성을 상기 나노복합전해질막에 부여할 뿐만아니라, 층상구조를 갖는 실리케이트 나노입자를 고정시키는 바인더 (binder)의 역할도 한다.

&lt;45&gt;

본 발명의 나노복합전해질막의 두께에 대하여 특별한 제한은 없으나, 상기 두께가 너무 얇으면 나노복합전해질막의 강도가 과도하게 저하되고, 상기 두께가 너무 두꺼우면 연료전지의 내부저항이 과도하게 증가할 수 있다. 이러한 점을 고려하여 상기 나노복합전해질막의 두께는 약 30 내지 약  $200\mu\text{m}$  정도로 할 수 있다.

&lt;46&gt;

이하에서는 본 발명의 나노복합전해질막의 제조 방법의 일예를 설명한다.

&lt;47&gt;

폴리머의 층간 삽입을 용이하게 하기 위해서는, 층상구조를 갖는 실리케이트 나노입자의 각 층간의 거리를 증가시키는 것이 바람직하다. 상기 나노입자의 층간 거리를 증

가시킴을 위하여, 예를 들면, 상기 나노입자에 양이온성 계면활성제를 흡착시킨다. 이를 위하여, 양이온성 계면활성제 수용액에 상기 나노입자를 담근 후, 과잉의 이온을 제거하기 위하여 상기 나노입자를 물로 세척한다. 이 과정에서 상기 나노입자에 대한 이온교환작용이 일어나며, 결과적으로 상기 나노입자의 층간 거리가 증가한다.

<48>       상기 양이온성 계면활성제로서는, 예를 들면, 유기 오늄 양이온 (organic onium cation)이 사용될 수 있다. 유기 오늄 양이온으로서는, 예를 들면, 암모늄염으로부터 유도된 유기 오늄 양이온 등이 있다. 암모늄염으로부터 유도된 유기 오늄 양이온의 구체적인 예로서는, 세틸 피리듐 클로라이드 (cetyl pyridium chloride), 라우릴 피리듐 클로라이드 (lauryl pyridium chloride), n-헥사데실 트리메틸암모늄 브로마이드 (n-hexadecyl trimethylammonium bromide) 등이 있다.

<49>       본 명세서에서는, 양이온성 계면활성제가 흡착된, 층상구조를 갖는 실리케이트 나노입자를 '팽윤된 나노입자'라고 정의한다.

<50>       팽윤된 나노입자와 양이온교환기를 갖는 폴리머를 혼합하기 위하여 상기 폴리머가 유기용매에 용해된 폴리머용액을 준비한다. 상기 유기용매로서는, 예를 들면, 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran : THF), 디메틸포름아미드 (di-methylformamide : DMF), n-메틸피롤리디논 (n-methylpyrrolidone : NMP), 이소프로필알콜 (IPA) 등이 단독 또는 조합으로 사용될 수 있다. 또한, 상기 유기용매 대신에 물이 사용될 수도 있으며, 상기 유기용매와 물의 혼합물이 사용될 수도 있다.

<51>       폴리머용액에 팽윤된 나노입자를 첨가한 후 교반함으로써, 팽윤된 나노입자를 폴리머용액 중에 잘 분산시킨다. 이 과정에서 폴리머의 층간 삽입 및/또는 나노입자의 층박리가 발생한다.

- <52> 팽윤된 나노입자가 분산되어 있는 폴리머용액을 사용하여, 나노복합전해질막을 형성하는 방법으로서, 용매주조법 (solvent casting)을 비롯한 다양한 방법이 사용될 수 있다. 나노복합전해질막은 유기용매를 증발시킴으로써 완성된다.
- <53> 이하에서는, 본 발명의 나노복합전해질막을 채용한 연료전지의 구현예에 대하여 설명한다.
- <54> 본 발명의 나노복합전해질막은 폴리머전해질을 포함하는 전해질막을 사용하는 모든 종류의 연료전지, 예를 들면, 수소를 연료로 사용하는 PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell)에 적용될 수 있으며, PEMFC의 특수한 형태로서, 메탄올과 물의 혼합증기, 또는 메탄올수용액을 연료로 사용하는 직접메탄올연료전지에도 적용될 수 있다. 특히, 메탄올수용액을 연료로 사용하는 직접메탄올연료전지에 더욱 유용하게 적용될 수 있다.
- <55> 본 발명에서는, 산소의 환원반응이 일어나는 캐소드; 연료의 산화반응이 일어나는 애노드; 및 상기 캐소드와 상기 애노드의 사이에 위치하는 전해질막을 포함하는 연료전지에 있어서, 상기 전해질막으로서 앞에서 설명한 본 발명에 따른 나노복합전해질막을 사용하는 연료전지를 제공한다.
- <56> 상기 캐소드는 산소의 환원반응을 촉진시키는 촉매층을 포함한다. 상기 촉매층은 촉매 입자와 양이온교환기를 갖는 폴리머를 포함한다. 상기 촉매로서는, 예를 들면, 백금담지카본촉매 (Pt/C촉매)가 사용될 수 있다.
- <57> 상기 애노드는, 수소, 천연가스, 메탄올, 에탄올 등과 같은 연료의 산화반응를 촉진시키는 촉매층을 포함한다. 상기 촉매층은 촉매 입자와 양이온교환기를 갖는 폴리머를

포함한다. 상기 촉매의 구체적인 예를 들면, 백금담지카본촉매, 백금-루테튬담지카본촉매 등이 있다. 특히, 백금-루테튬담지카본촉매는 수소 이외의 유기연료를 애노드에 직접 공급하는 경우에 유용하다.

<58>       상기 캐소드와 애노드에 사용되는 촉매는 촉매금속 입자와 촉매담체를 포함한다. 상기 촉매담체로서는, 예를 들면, 탄소 분말과 같이, 전도성을 가지며 촉매금속입자를 담지할 수 있는 미세기공 (micropore) 을 갖는 고체입자가 사용될 수 있다. 탄소 분말의 예로서는, 카본블랙, 케첸블랙, 아세틸렌블랙, 활성탄소분말, 탄소나노섬유분말, 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 양이온교환기를 갖는 폴리머로서는 앞에서 설명한 폴리머가 사용될 수 있다.

<59>       상기 캐소드와 애노드의 촉매층은 상기 나노복합전해질막과 접촉하고 있다.

<60>       상기 캐소드와 애노드는 촉매층 외에 가스확산층을 더 포함할 수 있다. 가스확산층은 전기전도성을 갖는 다공성 재료를 포함한다. 가스확산층은 집전체의 역할과 반응물과 생성물의 출입통로의 역할을 한다. 가스확산층으로서는, 예를 들면, 카본페이퍼, 더욱 바람직하게는 발수처리된 카본페이퍼, 더더욱 바람직하게는 발수처리된 카본블랙층이 도포된 발수처리된 카본페이퍼일 수 있다. 발수처리된 카본페이퍼는, PTFE (polytetrafluoroethylene) 등과 같은 소수성 고분자를 포함하고 있으며, 상기 소수성 고분자는 소결 (sintering) 되어 있다. 가스확산층의 발수처리는, 극성액체반응물과 기체반응물에 대한 출입통로를 동시에 확보하기 위한 것이다. 발수처리된 카본블랙층을 갖는 발수처리된 카본페이퍼에 있어서, 발수처리된 카본블랙층은 카본블랙; 및 소수성 바인더로서 PTFE 등과 같은 소수성 고분자를 포함하고 있으며, 앞에서 설명한 바와 같은

발수처리된 카본페이퍼의 일면에 부착되어 있다. 발수처리된 카본블랙층의 상기 소수성 고분자는 소결되어 있다.

- <61>       상기 캐소드와 애노드의 제조는 여러 문헌에 공지된 다양한 방법으로 이루어질 수 있으므로, 여기에서는 상세히 설명하지 않는다.
- <62>       본 발명의 연료전지의 애노드에 공급될 수 있는 연료는 수소, 천연가스, 메탄올, 에탄올 등을 포함할 수 있다.
- <63>       더욱 바람직하게는, 극성 유기 연료 및 물을 포함하는 액상 연료를 상기 애노드에 공급할 수 있다. 상기 극성 유기 연료로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올 등이 사용될 수 있다.
- <64>       더더욱 바람직하게는, 상기 액상 연료는 메탄올수용액이다. 본 발명의 연료전지는, 상기 나노복합전해질막에 의하여 극성 유기 연료의 크로스오버 현상이 매우 억제되므로, 더욱 고 농도의 메탄올수용액을 사용할 수 있다. 이러한 점은 종래의 직접메탄올연료전지에서는, 메탄올 크로스오버 현상 때문에, 일반적으로 6 ~ 16 중량%의 저농도 메탄올 수용액을 사용하는 것과 명확히 대비된다. 또한 저농도의 메탄올수용액을 사용하는 경우에도, 상기 나노복합전해질막에 의하여 극성 유기 연료의 크로스오버 현상이 더욱 억제되므로, 본 발명의 연료전지는 더욱 향상된 수명 및 효율을 갖는다.
- <65>       이하에서는, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명의 기술적 사상이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- <66>       <실시예 1 ----- 나노복합전해질막의 제조>

- <67> 220~270  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는 몬모릴로나이트 나노입자 (Montmorillonite K 10, Aldrich의 제품) 10g, 세틸 피리듐 클로라이드 0.1g, 이온제거증류수 30ml를 혼합한 후 24시간 동안 교반하였다. 그 다음에 몬모릴로나이트 나노입자를 여과에 의하여 분리한다. 분리된 몬모릴로나이트 나노입자를 이온제거수로 3회 세척한 후 동결건조하여 팽윤된 몬모릴로나이트 나노입자를 얻었다.
- <68> 양이온교환기를 갖는 폴리머 용액으로서는 상용제품인 듀폰사의 나피온용액을 사용하였다. 나피온 (Nafion) 은 양이온교환기로서 술포네이트기를 갖는 고분자폴리머이다.
- <69> 나피온 1g 해당량의 나피온 용액과 팽윤된 몬모릴로나이트 나노입자 0.1g의 혼합물을 약 80  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 약 70시간 동안 강하게 교반함으로써, 나노복합전해질막 형성용 슬러리를 얻었다.
- <70> 이렇게 얻어진 슬러리를 유리판 위에 도포한 후, 약 130 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 약 4시간 동안 건조함으로써, 약 150  $\mu\text{m}$  두께의 나노복합전해질막을 완성하였다.
- <71> <실시에 2 - 나노복합전해질막을 채용한 연료전지>
- <72> 실시예 1에서 얻은 나노복합전해질막, 백금-루테튬촉매를 갖는 애노드, 백금촉매를 갖는 캐소드를 접합하여 연료전지를 구성하였다.
- <73> 상기 연료전지에 대하여 전류밀도에 따른 전지전압의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 이때, 작동온도는 약 50 $^{\circ}\text{C}$ 이었고, 연료는 2M 농도의 메탄올수용액이었으며, 산화제로서는 공기를 사용하였다.
- <74> <비교예 1>

<75> 나노복합전해질막 대신에 듀폰사의 나피온115를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 연료전지를 제조하여, 실시예 2와 같은 조건하에서 전류밀도에 따른 전지전압의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

<76> <평가결과 1 - 이온전도도의 비교>

<77> 실시예 1에서 얻은 나노복합전해질막의 이온전도도를, 4점탐침법 (4-point probe method)을 이용하여, 25℃, 50℃ 및 75℃의 온도에서 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다. 비교를 위하여 상업적으로 입수한 폴리머전해질막인 나피온117 (Nafion117, 듀폰사의 제품)의 이온전도도를 표 1에 같이 나타내었다.

<78> 【표 1】

	25℃	50℃	75℃
실시예 1	0.046 S/cm	0.066 S/cm	0.11 S/cm
나피온117	0.060 S/cm	없음	0.12 S/cm

<79> 표 1에 나타난 바와 같이 실시예 1의 나노복합전해질막은 나피온117과 거의 대등한 수준의 이온전도도를 보이고 있다. 이는 본 발명의 나노복합전해질막이, 나노입자의 첨가에도 불구하고, 연료전지용으로 사용되기에 충분한 이온전도도를 갖고 있음을 의미한다.

<80> <평가결과 2 - 메탄올 침투 억제 성능 평가>

<81> 나노복합전해질막에 메탄올이 침투하면 나노복합전해질막의 체적이 증가하여 스웰링 (swelling) 현상이 발생한다. 나노복합전해질막의 메탄올 침투 억제 성능은 나노복합



전해질막을 메탄올수용액에 담근 후 스웰링의 정도 (degree of swelling)를 측정함으로써 평가될 수 있다.

<82> 실시예 1에서 얻은 나노복합전해질막을 4 M농도의 메탄올수용액과, 메탄올과 물의 물비가 1:1인 메탄올수용액에 각각 2시간 동안 담근 후에, 나노복합전해질막의 체적증가량을 측정하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다. 비교를 위하여 나피온117막에 대한 체적증가량 측정치를 표 2에 같이 나타내었다. 체적증가량은, 메탄올수용액에 담그기 전의 전해질막의 체적을 기준으로 한, 전해질막의 체적증가분의 백분율이다.

<83> 【표 2】

	4M 메탄올수용액	1:1물비 메탄올수용액
실시예 1	0.80 %	40%
나피온117	62%	124%

<84> 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 나노복합전해질막의 체적증가량이 나피온117의 체적증가량보다 월등히 작음을 알 수 있다. 이는 본 발명의 나노복합전해질막이 향상된 메탄올 침투 억제 성능을 가지고 있음을 보여주는 것이다. 당업자라면, 이러한 효과는 메탄올과 같은 극성 유기 연료에 대해서도 발휘될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

<85> 따라서, 본 발명의 나노복합전해질막을 채용한 연료전지에 메탄올수용액을 연료로 공급하는 경우에 있어서, 메탄올의 크로스오버가 억제될 수 있으며, 그에 따라 상기 연료전지의 작동 효율 및 수명이 향상될 수 있다.

<86> <평가결과 3 - 연료전지 성능 비교>



<87> 도 1에 나타난 바와 같이, 같은 전류밀도에서 실시예 2의 전압이 비교예 1의 전압보다 매우 높다. 전압이 더 높다는 것은 작동효율이 더 높다는 것을 의미한다. 이는 본 발명의 나노복합전해질막이 메탄올의 크로스오버를 매우 억제할 뿐만아니라, 우수한 이온전도도를 가지고 있음을 보여준다.

**【발명의 효과】**

<88> 본 발명의 나노복합전해질막은 메탄올과 같은 극성 유기 연료의 침투를 억제하는 매우 향상된 성능을 가지고 있을 뿐만아니라 적절한 이온전도도를 가지고 있다. 본 발명의 나노복합전해질막을 채용한 연료전지에 있어서, 메탄올수용액을 연료로 사용하는 경우에, 메탄올의 크로스오버가 더욱 억제되며, 그에 따라 상기 연료전지의 작동 효율 및 수명이 향상된다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

양이온교환기를 갖는 폴리머;

상기 폴리머 중에 분산되어 있는 실리케이트 (silicate) 나노입자를 포함하며,

상기 실리케이트 나노입자는 층상구조를 가지며, 상기 나노입자의 층 사이에 상기 폴리머가 삽입 (intercalation) 되어 있거나 상기 나노입자의 층이 박리되어 있는, 연료 전지용 나노복합전해질막.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서, 상기 실리케이트는 스멕타이트 (smectite), 버미큘라이트 (vermiculite), 할로이사이트 (halloysite), 세리사이트 (sericite), 마이카 (mica) 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 나노복합전해질막.

**【청구항 3】**

제 2 항에 있어서, 상기 스멕타이트는 몬모릴로나이트 (montmorillonite), 사포나이트 (saponite), 베이델라이트 (beidellite), 논트로나이트 (nontronite), 헥토라이트 (hectorite), 스티븐사이트 (stevensite) 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 나노복합전해질막.

**【청구항 4】**

제 1 항에 있어서, 상기 실리케이트 나노입자의 크기는 1 내지 100nm인 것을 특징으로 하는 나노복합전해질막.

**【청구항 5】**

제 1 항에 있어서, 상기 나노복합전해질막 중의 상기 실리케이트 나노입자의 함량은 1 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 나노복합전해질막.

**【청구항 6】**

제 1 항에 있어서, 상기 폴리머의 양이온교환기는 술폰산기, 카르복실기, 인산기, 이미드기, 술폰이미드기, 술폰아미드기 및 히드록시기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 나노복합전해질막.

**【청구항 7】**

제 1 항에 있어서, 상기 폴리머는, 양이온교환기를 갖는 폴리머로서, 트리플루오로에틸렌 (trifluoroethylene), 테트라플루오로에틸렌 (tetrafluoroethylene), 스티렌-디비닐 벤젠 (styrene-divinyl benzene),  $\alpha, \beta, \beta$ -트리플루오로스티렌 ( $\alpha, \beta, \beta$ -trifluorostyrene), 스티렌 (styrene), 이미드 (imide), 술폰 (sulfone), 포스파젠 (phosphazene), 에테르에테르 케톤 (etherether ketone), 에틸렌옥사이드 (ethylene oxide), 폴리페닐렌 설파이드 (polyphenylene sulfide) 또는 방향족기 (aromatic group)의 호모폴리머 (homopolymer) 및 코폴리머 (copolymer) 및 이들의 유도체 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 나노복합전해질막.

**【청구항 8】**

제 1 항에 있어서, 상기 폴리머는, 측쇄의 말단에 양이온교환기로서 술폰산기를 가지며, 그 주쇄 및 측쇄의 탄소원자에 결합되어 있는 불소원자의 갯수와 수소원자의 갯수의 총합 중에서 불소원자의 갯수가 90% 이상인, 술폰네이트고불화폴리머 (highly

fluorinated polymer with sulfonate groups)를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노복합 전해질막.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서, 상기 나노복합전해질막의 두께는 30 내지 200 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 나노복합전해질막.

【청구항 10】

산화제의 환원반응이 일어나는 캐소드, 연료의 산화반응이 일어나는 애노드, 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 위치하는 전해질막을 포함하는 연료전지에 있어서,

상기 전해질막은 제 1 항 내지 제 9 항에 따른 나노복합전해질막인 것을 특징으로 하는 연료전지.

【청구항 11】

제 10 항에 있어서, 상기 캐소드는 백금담지카본촉매를 포함하는 촉매층을 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지.

【청구항 12】

제 10 항에 있어서, 상기 애노드는 백금담지카본촉매를 포함하는 촉매층을 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지.

【청구항 13】

제 10 항에 있어서, 상기 애노드는 백금-루테튬담지카본촉매를 포함하는 촉매층을 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지.

## 【도면】

【도 1】

